1882
Lane Medical Libra

Ueber
das Laserpitin.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

der

hohen philosophischen Facultät

der

vereinigten Friedrichs-Universität Halle-Wittenberg

vorgelegt von

Richard Külz

aus Möst (Prov. Sachsen).

Halle a. S.,

Plötz'sche Buchdruckerei (R. Nietschmann).

1882.

Seinen hochverehrten Oheimen

Karl Külz und Eduard Külz

aus Dankbarkeit

gewidmet

vom **Verfasser.**

Seit einer Reihe von Jahren sind einige in den Wurzeln gewisser Umbelliferen sich findende Bitterstoffe, das Peucedanin, Athamanthin, Ostruthin und Laserpitin bekannt geworden, die, nahestehenden Pflanzen entstammend, auch eine mehr oder weniger weitgehende Verwandtschaft in ihren Eigenschaften und in ihrem chemischen Verhalten erkennen lassen. Haben wir bereits über das Peucedanin von Hlasiwetz und Weidel[1]) und von Heut[2]), über das Athamantin von Schnedermann und Winkler[3]) und über das Ostruthin von Gorup-Besanez[4]) eine ausgedehntere Kenntniss gewonnen, so ist dies in Betreff des Laserpitins in weit geringerem Grade der Fall. Da dieser Körper erst einmal Gegenstand eingehender Untersuchung gewesen und das, was bis jetzt über seine Darstellung, seine Zusammensetzung und seine Umsetzungen mitgetheilt wurde, nur unvollkommen und lückenhaft ist, so sind die folgenden Versuche in der Absicht angestellt worden, die chemische Natur desselben näher zu ermitteln und zu sehen, ob der Analogien mit den oben erwähnten, schon genauer erforschten Bitterstoffen noch mehrere sind.

Die durch diese Versuche erzielten Resultate entsprechen nur theilweise den in der Literatur sich findenden Angaben.

Ehe ich jedoch zur Darlegung meiner Untersuchungen schreite, sei es mir erlaubt, eine kurze Uebersicht über das zu geben, was bisher über das Laserpitin vorliegt.

---

[1]) Annal. Chem. u. Pharm. 174, 67,
[2]) Annal. Chem. u. Pharm. 176, 70.
[3]) Annal. Chem. u. Pharm. 51, 315.
[4]) Annal. Chem. u. Pharm. 183, 321.

Die ersten und zu gleicher Zeit einzigen Daten rühren von A. Feldmann[1]) her. Derselbe fand das Laserpitin in den Wurzeln von Laserpitium latifolium. L., der in den Apotheken noch jetzt käuflichen Radix Gentianae albae, und stellte es daraus durch Ausziehen mit Alkohol dar. Die ihm von dem genannten Forscher ertheilte Formel ist: $C^{48} H^{36} O^{14}$ (C = 6, O = 8). Ausser der Angabe der Eigenschaften theilte Feldmann ferner mit, dass Salzsäure und Schwefelsäure ohne Einwirkung auf das Laserpitin seien, dass dagegen durch Kalihydrat eine Spaltung in Angelikasäure und Laserol, dem die Formel $C^{28} H^{22} O^{8}$ (C = 6, O = 8) zukomme, herbeigeführt werde.

A. Darstellung und Eigenschaften.

1) Darstellung.

Die Methode, deren sich Feldmann bediente, um das Laserpitin zu gewinnen, besteht im Wesentlichen darin, dass er die fein zerschnittene Radix Gentianae albae mit Alkohol von 80 Procent zweimal erschöpfte und dabei auf eine Temperatur von 60° erhitzte. Die erhaltenen Auszüge gaben nach Abdestilliren des Alkohols einen braunen, aus einer dünnflüssigen, wässrigen und einer dicken, harzigen Schicht bestehenden Rückstand, von welchem der harzige Theil, da er allein das Laserpitin enthielt, in ein flaches Gefäss gebracht wurde, wo er nach mehrtägigem Stehen in einen krümlichen Krystallbrei überging. Dieser wurde zunächst mit schwachem Weingeist gewaschen, dann in Alkohol gelöst und die Lösung mit einer weingeistigen Lösung von essigsaurem Blei versetzt, um das noch vorhandene Harz zu entfernen. Nach Wegschaffung des Bleis vermittelst Schwefelwasserstoffs und Abfiltriren des gebildeten Schwefelbleis, hinterliess das Filtrat, nachdem der Alkohol freiwillig verdunstet war, farblose, glänzende Krystalle von

[1]) Annal. Chem. u. Pharm. 135, 236.

Laserpitin, die durch nochmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol rein erhalten wurden.

So einfach diese Darstellungsweise erscheint und so schnell sie zum Ziele zu kommen verspricht, so umständlich und langwierig gestaltete sie sich. Ich glaubte zunächst die mir aufstossenden Schwierigkeiten in dem Fehler suchen zu müssen, dass ich mir kleine Abweichungen von der Methode Feldmann's gestattete, indem ich die Concentration des Alkohols und die vorgeschriebene Temperatur nicht genau innehielt, spätere Versuche aber, bei denen ich streng die genannten Vorschriften beobachtete, belehrten mich, dass auch dann nicht glatt und schnell die Gewinnung des Laserpitins zu erreichen sei.

Die Wege nun, welche ich zum Zwecke der Darstellung des Laserpitins einschlug, sind folgende:

5 Kilo zerschnittene und in einem eisernen Mörser fein zerstossene Wurzeln von Laeserpitium latifolium wurden in grossen Glaskolben mit Alkohol von 90 Procent übergossen, zwei Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen und dann während 6 Stunden auf dem Wasserbade mit vorgelegtem Rückflusskühler zum Kochen erhitzt. Nach dem Erkalten filtrirte ich den Alkohol ab, ersetzte ihn durch frischen und wiederholte damit ganz auf dieselbe Weise das Ausziehen. Nachdem die vereinigten rothgefärbten Auszüge durch Abdestilliren so weit als möglich von dem Lösungsmittel befreit waren, blieb eine verhältnissmässig grosse Menge einer braunen, harzigen, syrupartigen Masse zurück. Diese wurde in der Erwartung bei Seite gestellt, dass sich der von Feldmann erwähnte Krystallbrei bilden sollte. Als dieser aber selbst nach mehrwöchentlichem Stehen nicht entstanden war, und da die zähe Masse überhaupt nicht den Anschein erweckte, als würde sie in den krystallinischen Zustand übergehen, so beschloss ich, die Krystallisation nicht abzuwarten und suchte auf eine andere Weise das Laserpitin aus dem braunen Syrup zu ziehen, indem ich durch Behandlung desselben mit verschiedenen Agentien eine Differenz in der Löslichkeit des Harzes und des darin ent-

haltenen Bitterstoffes aufzufinden strebte. Zu dem Zwecke erhitzte ich zunächst einen kleinen Theil des Syrups mit 50 % gem Alkohol. Aus dem, was hierbei in Lösung ging, konnten keine Krystalle erhalten werden; dagegen erstarrte das Ungelöste, allerdings erst nach langer Zeit, krystallinisch. Doch waren die Krystalle noch mit einer beträchtlichen Menge einer schmierigen Masse durchsetzt, welche die Reinigung derselben derartig erschwerte und nur eine so geringe Ausbeute erwarten liess, dass dieser Versuch nicht als Basis für die Trennung von Laserpitin und Harz dienen konnte. Auch durch Behandlung einer alkoholischen Lösung des Harzes mit essigsaurem Blei konnte ich zu keinem günstigen Resultate gelangen. Darauf wurde je eine Probe des Syrups mit Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Terpentinöl, Benzol und Petroleumäther in der Kälte geschüttelt. Die vier ersten Lösungsmittel nahmen das Harz vollkommen auf, und die auf Uhrgläser gebrachten Lösungen schieden es wieder als homogene, braune Ueberzüge ab, welche in ihrem amorphen Zustande auch nach langem Stehen über Schwefelsäure verharrten. Anders verhielten sich Benzol und Petroleumäther. Sie bewirkten nur eine theilweise Lösung, und die erhaltenen Auszüge lieferten nach dem Verdunsten der Lösungsmittel gelb gefärbte Rückstände, in denen sich nach kurzer Zeit Krystalle zeigten. Da das durch Petroleumäther erzielte Resultat am günstigsten erschien, und da er sich ausserdem vor dem Benzol durch grössere Billigkeit auszeichnet, so wurde mit ihm die weitere Behandlung des Harzes vorgenommen.

Die ganze durch Alkohol gewonnene Auszugsmasse schüttelte ich daher mit dem etwa zehnfachen Volumen Petroleumäther, ohne dabei zu erhitzen. Das Harz ging in einen dünnflüssigeren Zustand über und der Petroleumäther färbte sich gelb; jenes trennte ich mit Hülfe eines Scheidetrichters von diesem und schüttelte es noch mehrere Male mit frischer Lösungsflüssigkeit, bis dieselbe nichts mehr aufnahm. Dreimaliges Schütteln erwies sich als hinreichend, denn als ich es zum vierten Male, sogar unter Anwendung von

Hitze, vornahm, war nur noch etwas Harz, aber kein Bitterstoff mehr gelöst worden. Die vereinigten Lösungen wurden durch Erhitzen auf dem Wasserbade möglichst vollständig von Petroleumäther befreit. Es resultirte ein dünner, rothbrauner Syrup, den ich in ein grosses, flaches Gefäss goss; dieses war so gewählt worden, dass die Flüssigkeit nicht über einen halben Centimeter dick zu liegen kam. Schon nach 12 Stunden war die ganze Masse dicht mit Krystallen durchsetzt, welche sich auf dem Saugfilter von der braunen, harzigen Mutterlauge befreien und durch Waschen mit wenig Petroleum beinahe vollkommen weiss erhalten liessen. Ich will hierbei nicht unerwähnt lassen, dass man das Absaugen gleich, nachdem sich der Krystallbrei gebildet hat, vornehmen muss, da nach mehrtägigem Stehen das vorhandene Harz unter dem oxydirenden Einflusse der Luft fester wird und dann nur schwierig und unter Verlust an Laserpitin entfernt werden kann.

Die auf dem Filter gebliebene Masse wurde in Petroleumäther, in welchem sie sich schwer löslich zeigte, unter Erhitzen aufgelöst. Nach dem Erkalten schieden sich gut ausgebildete Krystalle aus, die sich sehr eng und dicht mit einander verbanden, so dass eine vollständige Krystallscheibe auf dem Boden des Gefässes zurückblieb. Das so erhaltene Laserpitin war noch nicht ganz rein, es wurde daher noch fünfmal aus Petroleumäther umkrystallisirt, konnte aber auch dadurch nicht ganz farblos erhalten werden, da ihm die letzten Spuren von Harz mit Hartnäckigkeit anhaften und ihm eine schwach gelbe Färbung ertheilen. Durch Kochen der Lösung mit Thierkohle wurde endlich ein reines, vollkommen farbloses Produkt erzielt. Bei dem erstmaligen Umkrystallisiren empfiehlt sich auch Benzol, da es nur wenig Harz aufnimmt. Ist das Laserpitin erst einmal umkrystallisirt, so lässt sich Alkohol gleichfalls zur weiteren Reinigung vortheilhaft anwenden.

Die bei dem Absaugen und Umkrystallisiren erhaltenen Mutterlaugen gaben auch noch Krystalle, welche ebenso wie die Hauptmasse gereinigt wurden.

Auf diese Weise gewann ich aus den angewandten 5 Ko. Wurzeln 50 — 60 gr. Bitterstoff; die Ausbeute betrug also etwa 1 Procent.

Es zeigte sich, dass die Menge des Harzes, welche kein Laserpitin mehr enthielt, bedeutend grösser war, als die, welche beim Schütteln mit Petroleumäther in Lösung gegangen war. Alkohol hatte also unnütze Harzmassen gelöst, welche den Bitterstoff am Krystallisiren hindern, seine Reinigung erschweren und die Ausbeute beeinträchtigen mussten. Da die Arbeit mit grossen Massen von Harz ausserdem nicht zu den angenehmsten gehört, so war es ein grosser Fortschritt zu nennen, wenn es mir gelang, diesem Uebelstande möglichst abzuhelfen.

Um weitere Mengen von Laserpitin darzustellen, änderte ich daher das angegebene Verfahren dahin ab, dass ich nicht erst mit Alkohol, sondern gleich von vornherein mit Petroleumäther das Ausziehen vornahm. Dadurch erreichte ich ein ausserordentlich günstiges Resultat. Denn der Petroleumäther nahm nur so wenig Harz auf, dass es sich sogleich von dem Bitterstoffe durch Absaugen befreien liess. Zunächst ermöglichte diese Methode also eine bedeutende Zeitersparniss, dann aber empfahl sie sich besonders dadurch, dass sie eine beträchtlichere Ausbeute ergab. Ich verfuhr dabei folgendermassen:

Von den zerschnittenen und zerstossenen Wurzeln wurden wieder 5 Ko. angewendet. Ich erschöpfte sie viermal mit Petroleumäther, indem ich sie zunächst 12 Stunden damit bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung liess und dann 4 Stunden lang auf dem Wasserbade bei vorgelegtem Rückflusskühler kochte. Nach dem Erkalten wurde abfiltrirt und das Filtrat durch Abdestilliren von Petroleumäther befreit. Die zurückbleibende rothgefärbte Flüssigkeit war, nachdem ich sie in ein flaches Gefäss gegossen, schon am folgenden Tage zu einem Krystallbrei erstarrt. Nachdem ich denselben auf dem Saugfilter von dem Harze befreit und mit wenig Petroleum gewaschen hatte, krystallisirte ich ihn noch mehrere Male auf die oben angegebene Weise um und erhielt schliess-

lich das Laserpitin vollkommen rein. Die von den Krystallen durch Absaugen gewonnene Mutterlauge schied auch nach langem Stehen nichts Krystallinisches mehr ab.

Die Ausbeute betrug hier über $1^1/_2$ Procent.

Wenn man die Wurzeln von Laserpitium latifolium mit Benzol in ähnlicher Weise behandelt, wie ich es soeben von dem Petroleumäther angab, so gelingt es gleichfalls, reichliche Mengen von Laserpitin zu erhalten. Aus 100 gr. gewann ich ca. 1 gr. Bitterstoff. Man könnte also auch hierauf eine ergiebige Darstellungsweise gründen.

Endlich habe ich noch eines Versuches Erwähnung zu thun, den ich zur Controle der Feldmannschen Methode ausführte.

Durch 24-stündiges Erhitzen auf eine Temperatur von 60° erhielt ich mit 80%igem Alkohol aus $^1/_2$ Ko. Wurzeln nach Entfernung des Weingeistes einen Rückstand, der die beiden von Feldmann angegebenen Schichten, eine gelbbraune, wässrige und eine braune, harzige zeigte. Die letztere sollte zu einem Krystallbrei erstarren. Es zeigte sich jedoch das nämliche Verhalten, welches ich bei der Behandlung mit stärkerem Alkohol beobachtet hatte, indem ich nach mehreren Wochen noch nicht die geringsten Spuren von Krystallisation wahrnehmen konnte. Erst nach sechsmonatlichem Stehen war endlich die Masse theilweise in den krystallinischen Zustand übergegangen. Ich wusch sie alsdann mit 50%igem Alkohol und löste sie darauf in wenig Weingeist. Nach Behandlung der Lösung mit einer weingeistigen Lösung von essigsaurem Blei und Entfernung des Bleis durch Schwefelwasserstoff, resultirte ein rothgefärbtes Filtrat, aus dem nach dem Verdunsten des Lösungsmittels sich das Laserpitin in Krystallen ausschied.

Dieser Versuch lehrt, dass das Verfahren von Feldmann zwar zu einem Resultate führt, dass dies aber einen bedeutenden Zeitaufwand erfordert. Auch war die Ausbeute eine geringere als bei der von mir angegebenen Darstellungsweise; aus den angewandten 500 gr. Wurzeln erhielt ich nicht ganz 4 gr. Laserpitin.

2) Eigenschaften.

Das, was Feldmann über die Eigenschaften des Laserpitins angegeben, kann ich im Allgemeinen bestätigen.

Das Laserpitin bildet grosse, vollkommen farblose, stark glänzende Krystalle, betreffs deren Form Herr Dr. Lüdecke die Güte hatte, mir Folgendes mitzutheilen:

„Die Krystalle gehören dem monoklinen Systeme an; es sind Combinationen von ∞P mit $0P$, $P\infty$ und $\infty P\infty$".

Laserpitin ist unlöslich in Wasser, verdünnten Alkalien und Säuren, leicht löslich in Chloroform, Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff; in Alkohol löst es sich schwerer und in Petroleumäther vermag man es nur unter Kochen aufzulösen. Auch Eisessig, rauchende Salpetersäure und concentrirte Schwefelsäure lösen es auf, jedoch wird es durch diese Säuren verändert; welcher Art die Veränderungen sind, darauf werde ich später noch zurückkommen. Von diesen Lösungsmitteln eignen sich Alkohol und Petroleumäther am besten zum Umkrystallisiren des Laserpitins. Die grössten Krystalle, welche ich erhalten, waren aus Alkohol, sie hatten eine Dicke von etwa $^1/_2$ cm. und eine Länge von nahezu 1 cm; sie waren indessen noch gelb gefärbt. Reine Krystalle besassen geringere Grösse. Das krystallisirte Laserpitin enthält kein Krystallwasser, denn beim Trocknen bei 100° fand keine Gewichtsabnahme statt. Der von dem ersten Untersucher angegebene Schmelzpunkt ist 114°, ich fand ihn etwas höher nämlich bei 118°. Beim Erhitzen in einem Reagensglase schmilzt es zunächst zu einer farblosen Flüssigkeit und sublimirt unzersetzt, bei stärkerer Hitze aber tritt eine Zersetzung ein, indem eine kohlige Masse unter Entwicklung theerartig und stechend riechender Gase gebildet wird. Betupft man festes Laserpitin auf einem Uhrglase mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure, so überzieht es sich bald mit einer rosenrothen Schicht, welche durch mehr Schwefelsäure in ein dunkles Purpurroth übergeht. Beim längeren Kochen einiger Krystalle mit wässriger, starker Salzsäure nimmt die Flüssigkeit eine kirschrothe Farbe an.

Alkoholische Lösungen von Kalihydrat und Barythydrat geben mit ihm dunkelrothe Flüssigkeiten.

Das Laserpitin theilt mit vielen Bitterstoffen die Eigenschaft, dass es schwer verbrennlich ist, dass die Elementaranalyse also ziemlich schwankende Zahlen giebt. Es findet dies auch schon in den drei von Feldmann ausgeführten Analysen seinen Ausdruck. Er fand 65,79, 65,95 und 66,34 % Kohlenstoff, während die von ihm aufgestellte Formel 66,05 % erfordert. Es war dies noch weit mehr bei den von mir angefertigten der Fall, keine derselben aber gab weniger als 66 % C. Da bei den Verbrennungen mit offenem Rohr meist noch etwas Kohle unverbrannt zurückblieb, so führte ich eine Anzahl von Analysen im geschlossenen Rohre aus, indem ich die Substanz mit einer grösseren Menge eines Gemisches aus Kupferoxyd und chromsaurem Blei mischte; ich erhielt dadurch für den Kohlenstoffgehalt Zahlen, welche bedeutend höher waren als die von Feldmann gefundenen, nach welchen auch die Formel des Laserpitins eine andere sein muss als die bisher angenommene.

Die verschiedenen Elementaranalysen lieferten folgende Zahlen:

A. Verbrennungen im geschlossenen Rohre mit einem Gemisch von Kupferoxyd und chromsaurem Blei.

1) 0,2375 g des bei 100 ° getrockneten Bitterstoffes lieferten
0,1997 g H^2O, entspr. 9,34 % H,
0,592 g CO^2, entspr. 67,98 % C;

2) 0,2728 g gaben
0,216 g H^2O, entspr. 9,02 % H,
0,6808 g CO^2, entspr. 68,06 % C;

3) 0,2372 g gaben
0,1953 g H^2O, entspr. 9,15 % H,
0,5877 g CO^2, entspr. 67,57 % C;

4) 0,256 g gaben
0,2151 g H^2O, entspr. 9,33 % H,
0,6298 g CO^2, entspr. 67,10 % C;

5) 0,2523 g gaben
0,2016 g H^2O, entspr. 8,88 % H,
0,6216 g CO^2 entspr. 67,19 % C;

6) 0,2367 g gaben
0,197 g H^2O, entspr. 9,25 % H,
0,582 g CO^2 entspr. 67,06 % C;

7) 0,2740 g gaben
0,2246 g H^2O, entspr. 9,09 % H,
0,6748 g CO^2, entspr. 67,17 % C;

8) 0,2779 g gaben
0,2196 g H^2O, entspr. 8,78 % H,
0,688 g CO^2, entspr. 67,52 % C;

9) 0,215 g gaben
0,1683 g H^2O, entspr. 8,69 % H,
0,530 g C^2O, entspr. 67,23 % C;

10) 0,195 g gaben
0,153 g H^2O, entspr. 8,72 % H,
0,477 g CO^2, entspr. 66,71 % C;

11) 0,2228 g gaben
0,1790 g H^2O, entspr. 8,93 % H,
0,553 g CO^2, entspr. 67,68 % C.

B. Verbrennungen im offenen Rohr.

12) 0,2294 g mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrome verbrannt, lieferten
0,1759 g H^2O, entspr. 8,52 % H,
0,556 g CO^2, entspr. 66,10 % C;

13) 0,212 g gaben
0,1693 g H^2O, entspr. 8,82 % H,
0,5236 g CO^2, entspr. 67,36 % C;

14) 0,230 g gaben
0,1780 g H^2O, entspr. 8,60 % H,
0,5678 g CO^2, entspr. 67,33 % C;

15) 0,2102 g gaben
0,165 g H^2O, entspr. 8,72 % H,
0,5151 g CO^2, entspr. 66,83 % C;

16) 0,2078 g gaben
0,1615 g H^2O, entspr. 8,63 % H,
0,5065 g CO^2, entspr. 66,45 % C;

17) 0,2088 g gaben
0,1643 g H^2O, entspr. 8,73 % H,
0,509 g CO^2, entspr. 66,48 % C;

18) 0,2054 g gaben
0,1547 g H^2O, entspr. 8,37 % H,
0,4988 g CO^2, entspr. 66,23 % C;

19) 0,2174 g gaben
0,1695 g H^2O, entspr. 8,64 % H,
0,5313 g CO^2, entspr. 66,67 % C;

20) 0,1982 g gaben
0,1505 g H^2O, entspr. 8,44 % H,
0,4833 g CO^2, entspr. 66,40 % C.

Noch einmal übersichtlich zusammengestellt, so haben die Analysen mithin ergeben:

	I	II	III	IV	V	VI	VII
C	67,98	68,06	67,57	67,10	67,19	67,06	67,17
H	9,34	9,02	9,15	9,33	8,88	9,25	9,09

	VIII	IX	X	XI	XII*	XIII	XIV
C	67,52	67,23	66,71	67,68	66,10	67,36	67,33
H	8,78	8,69	8,72	8,93	8,52	8,82	8,60

	XV*	XVI*	XVII*	XVIII*	XIX*	XX* [1])
C	66,83	66,45	66,48	66,23	66,67	66,40
H	8,72	8,63	8,73	8,37	8,64	8,44

Bemerken will ich, dass das Material von 9, 10 und 12 aus Alkohol, das bei den übrigen Analysen angewandte aber aus Petroleumäther umkrystallisirt war.

Da bei den Analysen im geschlossenen Rohre die Wasserstoffmenge wesentlich zu hoch ausfallen musste, so können zur Beurtheilung des Wasserstoffgehaltes nur die unter B angeführten Analysen dienen; wogegen für den Kohlenstoffgehalt die unter A stehenden besonders massgebend sind. Aus diesen Bestimmungen und unter Berücksichtigung der Analysen, welche von den aus dem Laserpitin dargestellten, weiter unter zu beschreibenden Produkten ausgeführt wurden, würde sich als die dem Laserpitin am meisten entsprechende Formel

$$C^{15} H^{22} O^4$$

ergeben, welche

67,67 % C und
8,27 % H

erfordert.

[1]) Bei den mit einem * versehenen Analysen war bei der Verbrennung im Rohre noch etwas Kohle unverbrannt zurückgeblieben.

Um dieser Formel noch besondere Wahrscheinlichkeit zu verschaffen und um über die sonstige Natur des Laserpitins Aufschlüsse zu gewinnen, bemühte ich mich, einestheils Salze oder Substitutionsprodukte darzustellen, anderntheils aber die Spaltungen, welche es unter der Einwirkung verschiedener Agentien erleidet, zu ermitteln.

B. Salze.

Salze des Laserpitins sind noch nicht dargestellt worden. Da die Bitterstoffe überhaupt nur geringe basische Eigenschaften besitzen und es daher schwer fällt, aus ihnen salzartige Verbindungen herzustellen, so darf es nicht verwundern, wenn mir nur die Darstellung eines Salzes des von mir untersuchten Bitterstoffes gelang, zu dessen Beschreibung ich jetzt übergehe.

1) Essigsaures Laserpitin.

Behufs Darstellung dieser Verbindung genügt es, reines Laserpitin in Eisessig unter Kochen aufzulösen, worauf sich nach dem Erkalten das Salz in feinen, farblosen, seidenglänzenden Nadeln ausscheidet. Aus viel Eisessig gelingt es auch, grosse, plattgedrückte, säulenförmige Krystalle zu erhalten, die sich rosettenartig gruppiren und dem monoclinen Krystallsysteme anzugehören scheinen. Das Salz wird von denselben Lösungsmitteln gelöst, in welchen auch das Laserpitin löslich ist, ob es aber durch dieselben verändert wird, muss dahingestellt bleiben. Es ist wenig beständig. Lässt man es nur kurze Zeit liegen, so trüben sich die anfangs vollkommen klaren und durchsichtigen Krystalle, indem Essigsäure abgespalten wird; das lufttrockene Salz riecht deswegen stets nach Essigsäure. Seiner leichten Zersetzlichkeit halber muss man das essigsaure Laserpitin daher kurz nach der Darstellung analysiren, nachdem man es zwischen Filtrirpapier gepresst und lufttrocken gemacht hat. Ich fand bei den Elementaranalysen von dem aus verschiedenen Darstellungen herrührenden Produkte folgende Zahlen:

1) 0,214 g mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrome verbrannt, lieferten

0,1575 g H^2O, entspr. 8,18 % H,
0,492 g CO^2, entspr. 62,71 % C;

2) 0,229 g gaben

0,172 g H^2O, entspr. 8,34 % H,
0,5293 g CO^2, entspr. 62,62 % C;

3) 0,2314 g gaben

0,471 g H^2O, entspr. 8,21 % H,
0,5323 g CO^2, entspr. 62,75 % C;

4) 0,2147 g ergaben

0,1589 g H^2O, entspr. 8,23 % H,
0,4924 g CO^2, entspr. 62,55 % C.

Das zu den drei ersten Analysen verwandte Material hatte längere Zeit an der Luft gelegen, während das von der vierten eben nur lufttrocken geworden war. Daher erklärt sich, dass der Kohlenstoffgehalt von Bestimmung 1, 2 und 3 gegen den für eine Formel, welche auf ein Molekül Laserpitin ein Molekül Essigsäure enthält, berechneten etwas zu hoch ist, während der von 4 gerade stimmt. Durch folgende Zusammenstellung wird dies näher veranschaulicht:

	Gefunden:				Berechnet für:
	I	II	III	IV	$C^{15}H^{22}O^4.C^2H^4O^2$
C	62,71	62,62	62.75	62,55	62,56
H	8,18	8,34	8,21	8,23	7,97

Zur Bestimmung des procentischen Gehaltes an Essigsäure setzte ich das Salz einer Temperatur von 100° aus, bis keine Gewichtsabnahme mehr stattfand und berechnete aus dem Gewichtsverluste die Essigsäure.

Es nahmen ab: 1) 0,2803 g um 0,0331 g entspr. 11,45 %
2) 0,3749 g „ 0,0434 g „ 11,58 %
3) 0,2406 g „ 0,0268 g „ 11,15 %

Diese Zahlen würden für ein Salz, welches die Zusammensetzung $C^{15}H^{22}O^4.C^2H^4O^2$ besitzt, wesentlich zu niedrig sein, da dasselbe 18,40 % $C^2H^4O^2$ erfordern würde. Da ich zu jenen Bestimmungen Material angewendet hatte, welches ganz frisch dargestellt und eben lufttrocken gemacht war, so war nicht anzunehmen, dass in der kurzen Zeit eine so

grosse Menge von Essigsäure sich aus dem Salze entfernt hatte. Ich kam demnach auf die Vermuthung, dass beim Trocknen nicht die gesammte Essigsäuremenge entweiche und suchte in Folge dessen zu ermitteln, ob die durch Erhitzen auf 100° erzielte Masse noch Essigsäure enthalte: ich erhitzte sie zu dem Ende mit frisch gebrannter und gut ausgewaschener Magnesia usta, filtrirte nach dem Erhitzen, dampfte das Filtrat ein und nahm den bleibenden Rückstand in wenig Wasser auf. Mit neutraler Eisenchloridlösung konnte aber darin keine Essigsäure nachgewiesen werden. Hiermit in Widerspruch steht ein zweiter Versuch, der zu demselben Zwecke ausgeführt wurde[1]). Falls das bei 100° getrocknete Produkt noch Essigsäure enthielt, so musste es bei der Elementaranalyse Zahlen geben, welche zwischen denen des Laserpitins und des frischen Salzes lagen; es war dies in der That der Fall, denn

0,2036 g des durch Trocknen bei 100° aus dem essigsauren Salze gewonnenen Körpers gaben, mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrome verbrannt,

0,1535 g H^2O, entspr. 8,38 % H,
0,4918 g CO^2, entspr. 65,88 % C.

Merkwürdiger Weise stehen die letzteren Zahlen denen, welche ich bei dem später zu beschreibenden Acetyllaserpitin fand, ausserordentlich nahe. Ob indessen wirklich eine nähere Beziehung zwischen dem essigsauren Salze und dem Acetyllaserpitin bestehe, vermochte ich nicht zu ermitteln. Auch bedarf der Umstand, dass das getrocknete Salz beim Kochen mit Magnesia keine Essigsäure mehr abgegeben hatte, noch einer befriedigenden Erklärung.

C. Substitutionsprodukte.

Ebensowenig wie von salzartigen Verbindungen finden sich bis jetzt in der Literatur Angaben über etwaige Sub-

[1]) Zwei direkte Essigsäurebestimmungen, welche durch Kochen mit gebrannter Magnesia ausgeführt wurden, gaben folgende Daten:
1) 0,235 g ergaben 0,0447 g $Mg^2P^2O^7$, entspr. 0,0483 g $C^2H^4O^2$ = 20,55 %
2) 0,252 g lieferten 0,0471 g $Mg^2P^2O^7$, entspr. 0,0509 g $C^2H^4O^2$ = 20,19 %

stitutionsprodukte, welche das Laserpitin zu liefern im Stande ist. Das Vorhandensein eines Nitropeucedanins und eines Brom- und Acetylostruthins regten mich an, auch die Darstellung ähnlicher Körper aus dem Laserpitin zu versuchen.

1) Nitrolaserpitin.

Die Bemerkung Feldmann's, dass das Laserpitin von rauchender Salpetersäure vollständig gelöst werde, aus welcher Lösung durch Wasser ein weisser Niederschlag gefällt werden könne, veranlasste mich, das Verhalten des Laserpitins zu jener Säure näher zu studiren und besonders den dabei entstehenden weissen Körper einer eingehenderen Untersuchung zu unterwerfen.

Trägt man Laserpitin in grösseren Portionen in rothe, rauchende Salpetersäure ein, so löst es sich darin vollkommen unter bedeutender Wärmeentwicklung und unter heftigem Brausen auf. Dabei werden grosse Mengen von Kohlensäureanhydrid und nitrosen Gasen gebildet. Aus der Lösung wird nachher nur ein unbedeutender Niederschlag durch Wasser gefällt. Geschieht das Eintragen unter Anwendung kleiner Mengen nach und nach, so ist die Erwärmung eine viel geringere, und es entweichen nur wenige Gase. Wird endlich das Erwärmen der Flüssigkeit durch sorgfältiges Abkühlen vollkommen verhindert, so kann man das Laserpitin in Salpetersäure auflösen, ohne dass bemerkenswerthe Mengen von gasförmigen Produkten entstehen, ohne dass also eine theilweise Zersetzung herbeigeführt wird. Ich versetzte eine auf die letztere Weise hergestellte Lösung mit Wasser und erhielt dadurch einen weissen, voluminösen Niederschlag, der auf einem Filter gesammelt und solange mit Wasser gewaschen wurde, bis das Waschwasser nicht mehr sauer reagirte. Er wurde sodann getrocknet, im Mörser fein zerrieben und noch einmal gründlich mit Wasser ausgewaschen, um jede Spur von Säure zu entfernen. Dergestalt behandelt, stellte er ein weisses, amorphes, geruch- und geschmackloses Pulver dar, das sich als unlöslich in Wasser und Petroleumäther erwies, aber von Eisessig, Alkohol, Aether, Chloroform gelöst wurde.

doch aus keinem dieser Lösungsmittel krystallisirt erhalten werden konnte. Die alkoholische Lösung trübte sich allmählig und schied zuletzt kugelige Massen ab, welche auch unter der Lupe keine krystallinische Struktur erkennen liessen. Eine Probe des aus Alkohol zurückgebliebenen Körpers, welche lange Zeit der Winterkälte ausgesetzt war, hatte wenigstens oberflächlich krystallähnliche Beschaffenheit angenommen. Der Schmelzpunkt liess sich nicht ganz fest bestimmen, bei 100° sinterte die Masse zusammen, fing dann an zu schmelzen und war bei 115° vollkommen flüssig. Erhitzte ich eine Probe auf dem Platinbleche, so schmolz der Nitrokörper zunächst, zersetzte sich dann unter Entwicklung rother Dämpfe von salpetriger Säure und verbrannte schliesslich mit russender Flamme. Schon dieses Verhalten zeigte, dass der Körper Stickstoff enthielt, dass also die Salpetersäure nitrirend auf das Laserpitin eingewirkt hatte.

Besass dieses Nitroprodukt zwar keine deutlichen krystallinischen Eigenschaften, so machte es doch den Eindruck eines homogenen und einheitlichen Körpers und schien wohl geeignet, einer Elementaranalyse unterworfen zu werden. Das zu den folgenden Bestimmungen verwandte Material war aus reinem Laserpitin dargestellt und auf das Auswaschen desselben besondere Sorgfalt verwendet worden; es wurde solange über Schwefelsäure und frisch gebranntem Kalk getrocknet, bis es nicht mehr an Gewicht abnahm. Von dem auf diese Weise behandelten Produkte lieferte die Analyse Zahlen, welche auf einen Nitrokörper stimmen, der sich aus dem Laserpitin durch Ersatz zweier Wasserstoffatome durch die Nitrogruppe ableiten lässt; doch müsste man dazu noch ein Molekül Wasser hinzutreten lassen. Seine Zusammensetzung wäre also

$$C^{15}H^{20}(NO^2)^2O^4 + H^2O,$$ [1])

wie die folgenden Daten beweisen:

[1]) Ob dieses Produkt wirklich ein Nitrokörper, d. h. ein solcher, in welchem das N-Atom der Gruppe NO^2 direkt an den Kohlenstoff gekettet ist, oder vielleicht auch ein Salpetersäureäther ist, gelang mir noch nicht zu ermitteln.

1) 205 g mit Kupferoxyd und vorgelegter reducirter Kupferspirale im Luftstrome und unter nachherigem Ueberleiten von Sauerstoff verbrannt, lieferten

0,123 g H^2O, entspr. 6,68 % H,
0,3567 g CO^2, entspr. 47,46 % C;

2) 0,231 g ergaben
0,1355 g H^2O, entspr. 6,52 % H,
0,4044 g CO^2, entspr. 47,75 % C;

3) 0,2275 g gaben
0,1295 g H^2O, entspr. 6,33 % H,
0,4000 g CO^2, entspr. 47,95 % C;

4) 0,217 g mit Hülfe des Zulkowskyschen Apparates verbrannt bei 15,5° C und 758,888 mm Barometerstand, lieferten
14,8 Cc N, entspr. 0,0176 g N = 8,11 % N.

5) 0,3027 g gaben bei 16,5° C u. 748,028 mm Barometerstand
20,2 Cc N, entspr. 0,0236 g N = 7,79 % N.

	Gefunden:					Berechnet für:
	I	II	III	IV	V	$C^{15}H^{20}(NO^2)^2O^4 + H^2O$
C	47,46	47,75	47,95	—	—	48,13
H	6,68	6,52	6,33	—	—	5,88
N	—	—	—	8,11	7,79	7,49

Da das für die Analyse I verwendete Material aus einer andern Darstellung als das von II und III war, so ergiebt sich daraus, dass das Nitrolaserpitin, wenn dasselbe auch nicht krystallisirt ist, bei gleicher Darstellungsweise dieselbe Zusammensetzung hat. Verfährt man jedoch bei der Darstellung nicht mit der nöthigen Vorsicht, beim Eintragen des Laserpitins in Salpetersäure sorgfältig abzukühlen, sondern lässt eine energischere Einwirkung zu, so entsteht ein tiefer nitrirtes Produkt mit niedrigerem Kohlenstoffgehalt, was in den beiden folgenden, von einem derartigen Produkte ausgeführten Analysen seinen Ausdruck findet.

1) 0,2565 mit Kupferoxyd und vorgelegter reducirter Kupferspirale verbrannt, gaben
0,126 g H^2O, entspr. 5,46 % H,
0,4025 g CO^2, entspr. 42,79 % C;

2) 0,210 g lieferten
0,109 g H^2O, entspr. 5,77 % H,
0,330 g CO^2, entspr. 42,86 % C.

2) Acetyllaserpitin.

Nach den Angaben von Gorup-Besanez[1]) lässt sich in das Ostruthin die Acetylgruppe mit ziemlicher Leichtigkeit einführen und dadurch ein wohl charakterisirter Körper von krystallinischen Eigenschaften erhalten. Da ich ein ähnliches Verhalten von dem Laserpitin vermuthete, so stellte ich betreffs Gewinnung eines acetylirten Produktes desselben mehrere Versuche an, welche auch schliesslich vom Erfolg gekrönt wurden.

Um die Einwirkung von Acetylchlorid auf Laserpitin zu studiren, versetzte ich eine in der Kälte gesättigte Lösung von 1 gr. Bitterstoff in Benzol mit dem gleichen Volumen Acetylchlorid, theilte die Lösung in zwei Theile, erhitzte die eine Hälfte längere Zeit und überliess sie dann ebenso wie die andere, welche nicht erwärmt worden war, der freiwilligen Verdunstung. Dass das Acetylchlorid einwirkte, ergab sich daraus, dass die Lösungen Chlorwasserstoffdämpfe ausstiessen. Doch war das Resultat ein ganz analoges, wie es von Gorup-Besanez für das Ostruthin beschrieben wird. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels blieben nämlich farblose, harzige Massen zurück, die sich in Alkohol, Aether und ähnlichen Lösungsmitteln lösten, aber nicht daraus krystallisirten. Ich suchte deswegen mit Essigsäureanhydrid ein besseres Resultat zu erzielen. Ich übergoss 2 gr. Laserpitin mit Essigsäureanhydrid, worin es sich unter Anwendung von Wärme mit Leichtigkeit löste, und kochte die Lösung zwei Stunden lang am Rückflusskühler. Die Flüssigkeit, welche beim Erhitzen eine etwas dunklere, gelbe bis braune Farbe angenommen hatte, wurde nach der angegebenen Zeit auf ein kleines Volumen eingeengt und schliesslich der freiwilligen Verdunstung überlassen. Der Rückstand enthielt zwar einige Krystalle, der grösste Theil des angewandten Bitterstoffes aber war in eine gelbbraune Harzmasse umgewandelt worden, welche nicht krystallisirte und sich zu keiner weiteren Prüfung eignete. Die Bildung dieses harzigen Körpers zu

[1]) Annal. Chem. u. Pharm. 183, 324.

vermeiden, gelang mir jedoch bei der folgenden letzten Darstellungsmethode vollkommen.

Neben Essigsäureanhydrid liess ich gleichzeitig wasserfreies geschmolzenes essigsaures Natrium auf Laserpitin einwirken, und zwar wandte ich auf einen Theil Bitterstoff die gleiche Menge von essigsaurem Natrium an. Nach halbstündigem Erhitzen in einem mit vorgelegtem, aufrechten Kühler versehenen Kolben wurde die noch heisse, etwas gelb gefärbte Flüssigkeit in eine Schale gegossen und auf dem Wasserbade das überschüssige Essigsäureanhydrid so weit als möglich abgedampft. Beim Erkalten ergab sich eine graue krystallinische Masse, welche behufs Entfernung des essigsauren Natriums mit heissem Wasser mehrere Male ausgezogen wurde. Das acetylirte Laserpitin blieb dabei zunächst als klebrige, dickflüssige Masse zurück, die aber bald vollständig erstarrte. Nachdem dieselbe durch Stehen über Schwefelsäure von dem anhaftenden Wasser befreit war, löste ich sie, um noch etwa vorhandene Spuren von essigsaurem Natrium zu beseitigen, in Chloroform, wobei sich eine etwas getrübte Lösung ergab, so dass filtrirt werden musste. Das klare Filtrat gab beim Erhitzen auf dem Wasserbade als Rückstand eine durchsichtige, harzige, schwach gelb gefärbte Masse, welche in Eisessig gelöst wurde und aus dieser Lösung beim Stehen über Aetzkalk in schönen Krystallen sich ausschied.

Das Acetyllaserpitin krystallisirt in kurzen, dicken, farblosen und durchsichtigen Nadeln, welche in Wasser sich nicht lösen, wohl aber in Eisessig, Alkohol, Aether und Chloroform löslich sind. Aus Eisessig krystallisirt es am besten. Der Schmelzpunkt des bei 100° getrockneten Produktes wurde bei 113° gefunden.

Nach den von diesem Körper ausgeführten Analysen ist er als ein Monoacetyllaserpitin aufzufassen; es würde ihm also die Zusammensetzung

$$C^{15}H^{21}(C^2H^3O)O^4$$

zukommen.

Ich analysirte erst aus Eisessig umkrystallisirtes Acetyl-

laserpitin, welches ich nur lufttrocken hatte werden lassen. Die gefundenen Daten waren diese:

1) 0,209 g lieferten, mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrome verbrannt,
0,165 g H^2O, entspr. 8,77 % H,
0,495 g CO^2, entspr. 64,59 % C;

2) 0,1512 g gaben
0,114 g H^2O, entspr. 8,40 % H,
0,3602 g CO^2, entspr. 64,98 % C.

Da diese Zahlen auf die bereits angegebene Formel nicht stimmten, so vermuthete ich, dass der Fehler darin gelegen, dass ich nur lufttrocknes Material analysirt hatte, welches von der anhaftenden Essigsäure nicht vollkommen befreit sein mochte. Diese Vermuthung fand auch ihre Bestätigung, als ich zur Analyse Acetyllaserpitin anwandte, welches bei 100° getrocknet worden war. Gleichzeitig suchte ich den procentischen Gehalt an Acetyl zu ermitteln, indem ich das Produkt mit Magnesia usta kochte, welche durch Ausglühen und nachheriges Auswaschen mit Wasser gereinigt worden war; in dem gebildeten essigsauren Magnesium bestimmte ich das Magnesium als pyrophosphorsaures Salz und berechnete danach die entsprechende Acetylmenge. Die Elementaranalysen und Acetylbestimmungen lieferten folgende Zahlen:

1) 0,2234 g mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrome verbrannt, gaben:
0,1662 g H^2O, entspr. 8,26 % H,
0,5405 g CO^2, entspr. 65,98 % C;

2) 0,2157 g ergaben
0,1628 g H^2O, entspr. 8,39 % H,
0,5224 g CO^2, entspr. 66,05 % C;

3) 0,274 g lieferten
0,048 g $Mg^2P^2O^7$, entspr. 0,0372 g C^2H^3O = 13,58 %

4) 0,201 g lieferten
0,036 g $Mg^2P^2O^7$, entspr. 0,027 g C^2H^3O = 13,43 %.

	Gefunden:				Berechnet für:
	I	II	III	IV	$C^{15}H^{21}(C^2H^3O)O^4$
C	65,98	66,05	—	—	66,23
H	8,26	8,39	—	—	7,79
C^2H^3O	—	—	13,58	13,43	13,96

3) Bromlaserpitin.

Wenn es gelang, Brom in das Laserpitin einzuführen und dadurch einen charakterisirten Körper zu erhalten, so konnte derselbe für die Kenntniss des Laserpitins, insbesondere für die Bestimmung seiner Molekulargrösse von hervorragender Bedeutung werden. Ich studirte deshalb die Einwirkung von Brom auf Laserpitin und stellte mehrere dahin zielende Versuche an, die zuletzt auch ein verhältnissmässig günstiges Resultat lieferten.

Beim Schütteln einer kalt gesättigten Lösung von Laserpitin in Petroleumäther mit Brom, welches vorher mit demselben Lösungsmittel versetzt worden war, trat zwar eine Entfärbung und eine Entwickelung von Bromwasserstoffdämpfen auf, nach dem Verdunsten der Lösung erhielt ich aber nur grüne, klebrige, ölige Tropfen, welche über Aetzkalk gestellt nicht krystallinisch erstarrten. Die hierbei beobachteten Erscheinungen waren übrigens grösstentheils auf die Rechnung der Einwirkung von Brom auf Petroleumäther zu schreiben, da in den übrigen Versuchen Bromwasserstoff nicht oder nur in ganz geringem Masse auftrat.

Als ich eine Lösung von Laserpitin in Eisessig mit Brom in der Kälte behandelte, wurde eine Entwicklung von Bromwasserstoff nicht beobachtet, und die Entfärbung ging nur sehr langsam von Statten. Nach beendeter Einwirkung liess ich die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten, es ergab sich aber als Rückstand gleichfalls nur eine zwar farblose und in den festen Zustand übergehende Harzmasse, die jedoch aus keinem Lösungsmittel krystallisirte.

Schliesslich liess ich die Einwirkung beider Körper in einer Lösung von Chloroform vor sich gehen und erhielt dadurch endlich ein günstiges Resultat. Ich löste eine grössere Menge von Laserpitin in Chloroform auf und fügte zur Lösung allmählig so lange Brom hinzu, bis keine Entfärbung mehr eintrat. Da die Operation in der Kälte vorgenommen wurde, so nahm sie lange Zeit in Anspruch, insbesondere deswegen, weil die letzten zur Bromirung noth-

wendigen Brommengen von dem Laserpitin nur langsam aufgenommen werden. Auch hier wurde keine bemerkenswerthe Entwicklung von Bromwasserstoff wahrgenommen. Ich dampfte darauf das überschüssige Chloroform auf dem Wasserbade ab, goss die bleibende syrupartige Masse auf ein Uhrglas und stellte sie über Aetzkalk, wo sie, wenn auch erst nach langem Stehen, krystallinisch erstarrte, indem sternartig um feste Centra ausserordentlich feine Nädelchen sich lagerten. Viel schneller kommt man indessen zu dem krystallisirten Produkte, wenn man das Chloroform nicht verdampft, sondern einfach bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten lässt.

Das auf letztere Weise dargestellte Bromprodukt bildet feine, sich rosettenartig gruppirende Krystalle, die man indessen nur dann deutlich beobachtet, wenn sich der Körper in sehr dünnen Schichten aus Chloroform abscheidet. Es erscheint gewöhnlich in weissen, krystallinischen, traubigen Massen, die ich aus keinem andern Lösungsmittel als Chloroform wieder krystallisirt abscheiden konnte; so schied Alkohol das Produkt blos als eine farblose Harzmasse ab. Es ist leicht löslich in Eisessig, Alkohol, Aether und Chloroform, aber unlöslich in Wasser. Es schmilzt schon bei etwa 90°. Gegen rauchende Salpetersäure ist es bedeutend widerstandsfähiger als das Laserpitin, es löst sich darin auf, und Wasser fällt daraus einen weissen Niederschlag. Durch concentrirte Schwefelsäure wird es mit schön rother Farbe gelöst, beim Erhitzen jedoch unter lebhafter Bromwasserstoffentwicklung zersetzt.

Sehr eigenthümlich für diesen Körper ist die Zähigkeit, mit welcher das Chloroform ihm anhaftet. Wenn man das aus diesem Lösungsmittel abgeschiedene Produkt im fein pulverisirten Zustande an der Luft liegen lässt und es sogar längere Zeit bei etwa 60° trocknet, so hält es, wenn man auch durch den Geruch dies nicht wahrnimmt, immer noch Chloroform an sich, welches erst beim Schmelzen unter Schäumen entweicht. Diesem Umstande sind die wesentlich von einander abweichenden Zahlen zuzuschreiben, welche ich

bei der Analyse des bei gelinder Temperatur getrockneten Bromlaserpitins erhielt. Aus den folgenden Zahlen wird dies zur Genüge erhellen:

a) 0,2046 g gaben, mit chromsaurem Blei im Sauerstoffstrome verbrannt,
0,0895 g H^2O, entspr. 4,83 % H,
0,275 g CO^2, entspr. 36,66 % C;

b) 0,200 g gaben
0,0985 g H^2O, entspr. 5,42 % H,
0,2904 g CO^2, entspr. 39,60 % C;

c) 0,2372 g gaben
0,089 g H^2O, entspr. 4,17 % H,
0,3107 g CO^2, entspr. 35,72 % C;

d) 0,2862 g gaben
0,1244 g H^2O, entspr. 4,90 % H,
0,391 g CO^2, entspr. 37,12 % C;

e) mehrere Brombestimmungen lieferten
51,32. 52,92 und 48,35 % Br.

Um nun konstante Zahlen zu erzielen, analysirte ich den Körper erst dann, nachdem ich ihn bei 110—120°, bei welcher Temperatur er noch nicht zersetzt wird, gleich im Schiffchen getrocknet und dadurch von Chloroform befreit hatte. Da das Produkt schmolz und das Chloroform in Form von Bläschen entwich, so liess sich mit dem Auge schon das Ende des Trockenprocesses wahrnehmen. Die Gewichtsabnahme betrug dabei nach zwei Bestimmungen etwa 4%, denn
0,2074 gr. nahmen ab um 0,008 gr. = 4,24 % und
0,2146 gr. „ „ „ 0,0094 gr. = 4,38 %.

Bei der Analyse des bei 110—120° getrockneten Bromlaserpitins ergaben sich folgende Daten:

1) 0,1977 g, mit chromsaurem Blei im Sauerstoffstrome verbrannt, lieferten
0,0816 g H^2O, entspr. 4,97 % H,
0,280 g CO^2, entspr. 38,62 % C;

2) 0,2052 g gaben
0,0923 g H^2O, entspr. 4,99 % H,
0,2927 g CO^2, entspr. 38,90 % C;

3) 0,3736 g, mit Salpetersäure vom sp. G. 1,48 und festem salpetersauren Silber 4 Stunden auf 200° erhitzt, gaben
0,380 g Ag Br, entspr. 43,30 % Br.

Diese Zahlen stimmen nur auf ein Bromprodukt, welches man von der verdoppelten Formel des Laserpitins ableiten muss; darin wären fünf Wasserstoffatome durch Brom ersetzt, wie dies folgende Uebersicht zeigt:

	Gefunden:			Berechnet für:
	I	II	III	$C^{30}H^{39}Br^5O^8$
C	38,62	38,90	—	38,83
H	4,97	4,99	—	4,21
Br	—	—	43,30	43,15

Der gegen die verlangte Zahl zu hoch gefundene Wasserstoffgehalt scheint, im Vereine mit der Beobachtung, dass bei der Darstellung keine Entwicklung von Bromwasserstoff stattfindet, darauf hinzuweisen, dass nicht sämmtliche Bromatome substituirend, sondern zum Theil auch addirend mit dem Laserpitin in Verbindung getreten sind. Auch muss ich noch bemerken, dass ich bei einer durch Erhitzen mit kohlensaurem Natron angefertigten Brombestimmung nur 42,62 % Br fand; ob dies von einer unvollkommenen Zersetzung des Bromproduktes herrührte, vermochte ich nicht zu ermitteln. Bevor diese Verhältnisse nicht vollkommen aufgeklärt sind, lässt sich auch nicht mit Sicherheit angeben, ob die durch die gefundenen Zahlen nahelegte Verdoppelung des Moleküls des Laserpitins anzunehmen sei oder nicht. Möglicherweise könnte dieses Bromprodukt auch ein Gemisch aus einem Di- und einem Tribromlaserpitin sein, die man dann nur von der einfachen Formel $C^{15}H^{22}O^4$ ableiten dürfte.

D. Spaltungen.

1) Trockne Destillation des Laserpitins mit Zinkstaub resp. Natronkalk.

Angaben über die Produkte, welche bei der trocknen Destillation des Laserpitins mit Zinkstaub oder Natronkalk entstehen, liegen noch nicht vor. Diesbezügliche Versuche wurden angestellt, um zu sehen, ob ein Kohlenwasserstoff mit geschlossener oder offener Kohlenstoffkette entstehe und

um daraus auf die Constitution des Laserpitins Schlüsse ziehen können.

2 g Laserpitin wurden, mit dem etwa zehnfachen Gewicht Zinkstaub gemischt, der trocknen Destillation unterworfen und die Produkte in einem durch Wasser abgekühlten Kolben aufgefangen. Es entwickelten sich dicke, weisse Dämpfe, die sich aber sogleich zu einer braunen, theerartigen Flüssigkeit verdichteten, welche einen an Benzol und Aceton erinnernden Geruch wahrnehmen liess. Dasselbe war der Fall, als ich mit Natronkalk denselben Versuch anstellte; nur trat zu den Destillationsprodukten noch Wasser hinzu, welches jedenfalls seinen Ursprung nur dem Natronkalk zu verdanken hatte.

Die durch den Geruch nahegelegte Vermuthung über das Vorhandensein von Benzol bestätigte sich nicht. Denn als ich eine Probe des Theers mit einer Lösung von Isatin in concentrirter Schwefelsäure versetzte, konnte keine Veränderung beobachtet werden, während doch Benzol mit jenem Reagens eine Blaufärbung hervorbringen muss. Es gab hier weder das durch Zinkstaub, noch das durch Natronkalk erzielte Produkt ein Resultat.

Dagegen gelang es mir, wenigstens in der durch Destillation mit Natronkalk erhaltenen Flüssigkeit, die Anwesenheit von Aceton mit Wahrscheinlichkeit nachzuweisen. Da dieser Körper sich in dem übergegangenen Wasser gelöst haben musste, so wurde die wässrige von der theerartigen Flüssigkeit abgehoben und erstere nur auf Aceton geprüft. Ich fügte eine Lösung von Jod in Jodkalium hinzu und erhitzte. Die Lösung entfärbte sich und schied einen gelben krystallinischen Niederschlag ab, der, wenn er für die Gegenwart von Aceton sprechen sollte, aus Jodoform bestehen musste. Er zeigte einen eigenthümlichen, safranartigen Geruch, und die ihn zusammensetzenden Kryställchen erwiesen sich unter dem Mikroskope als sechsseitige Tafeln und charakteristisch gestaltete Drusen, wie sie dem Jodoform zukommen. Ich löste den Niederschlag sodann in Aether, der nach dem Verdunsten gelbe Krystalle zurückliess, deren

Schmelzpunkt nicht ganz fest bestimmt werden konnte, doch zwischen 180° und 120° lag; beim Schmelzen nahm die Masse eine dunkelrothe Färbung an. Alles dies sind Verhältnisse, welche bei dem Jodoform obwalten, und ich stand daher von einer weiteren Charakterisirung dieses Körpers ab.

Hiermit glaube ich das Auftreten von Aceton bei der trocknen Destillation des Laserpitins mit Natronkalk als wahrscheinlich festgestellt zu haben. Einen aromatischen Körper unter den Destillationsprodukten nachzuweisen, gelang jedoch auf keine Weise. Es ist daher als wahrscheinlich anzunehmen, dass in dem Laserpitin kein geschlossener Kohlenstoffring, sondern eine offene Kette vorhanden ist.

2) Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf Laserpitin.

Feldmann sättigte eine alkoholische Lösung von Laserpitin mit Chlorwasserstoffgas, vertrieb alsdann auf dem Wasserbade den Alkohol und erhielt als Rückstand eine trockne amorphe Masse, welche aus unverändertem Laserpitin bestand. Beim Ueberleiten von Chlorwasserstoffgas über geschmolzenes Laserpitin konnte gleichfalls keine Einwirkung beobachtet werden. Als er endlich Laserpitin längere Zeit mit wässriger concentrirter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohre auf 150° erhitzte, erhielt er nur eine braune, auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmende Masse, aus der er nichts Krystallinisches erhalten konnte.

Trotz dieser ungünstigen Aussichten hoffte ich durch Abänderungen des Verfahrens zu einem Resultate zu gelangen, sei es ein Salz zu erhalten, sei es eine Spaltung zu bewirken. Besonders glaubte ich das letztere im Hinblick auf das dem Laserpitin ähnliche Peucedanin erreichen zu können, welches durch Salzsäure Oreoselon als Spaltungsprodukt liefert. In eine alkoholische Laserpitinlösung leitete ich zunächst trocknes Chlorwasserstoffgas; eine Einwirkung desselben auf das Laserpitin war kaum zu bemerken. Die dabei stattfindende Wärmeentwicklung ist wenig bemerkenswerth, da sie durch Einwirkung von Salzsäure auf den Alkohol allein schon

hervorgerufen wird. Als bei längerer Einwirkung des Gases die Lösung eine gelbbraune Färbung anzunehmen begann, brach ich mit dem Einleiten ab und stellte die Lösung zum freiwilligen Verdunsten bei Seite. Nach einiger Zeit waren wenige Krystalle neben braunen Flocken ausgeschieden, und die Oberfläche der Flüssigkeit hatte sich mit einer dünnen, durchsichtigen Haut überzogen. Ich löste die Krystalle in Alkohol und versetzte die Lösung mit salpetersaurem Silber. Da kein Niederschlag entstand, so war Chlorwasserstoff nicht eingetreten, und der geprüfte Körper bestand nur aus unangegriffenem Laserpitin, wie die Bestimmung des Schmelzpunktes ergab. Die braunen Flocken waren nur in so geringer Menge vorhanden und besassen so wenig charakteristische Eigenschaften, dass sie nicht untersucht wurden. Die farblose Haut wurde, wenn man sie von der Flüssigkeit abnahm, durch eine neue ersetzt. Sie erwies sich als löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Petroleumäther und schien Chlor zu enthalten, da eine alkoholische Lösung derselben, nachdem ich sie mit Wasser und wenig Alkohol gewaschen, mit weingeistiger Höllensteinlösung einen reichlichen Niederschlag von Chlorsilber gab. Es gelang mir jedoch nicht, diesen Körper in grösserer Menge und im krystallinischen Zustande darzustellen, es musste in Folge dessen von einer weiteren Untersuchung Abstand genommen werden.

Bei einem zweiten Versuche liess ich die Chlorwasserstoffsäure so lange auf die Lösung des Laserpitins in Alkohol einwirken, bis die Flüssigkeit eine dunkelrothbraune Farbe angenommen hatte. Krystalle bildeten sich hierbei nicht, wohl aber, wenn auch nur in geringer Menge, jene dünne, durchsichtige Haut; die Hauptmasse des angewandten Laserpitins war in eine braune, schmierige Masse verwandelt, welche auf dem Uhrglase zurückblieb, nachdem die Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet war. Die zähe Masse löste sich in Petroleumäther, schied sich aber daraus nicht krystallinisch ab. Da ich vermuthete, dass sie hauptsächlich aus verharztem Laserpitin bestehen möchte, so musste sie wie dieses Angelikasäure als Spaltungsprodukt

bei Behandlung mit Kalihydrat ergeben. Ich stellte mit ihr daher einen Schmelzversuch in einer Weise an, wie ich sie weiter unten bei der Beschreibung der Einwirkung von Kalihydrat auf Laserpitin näher erörtern werde. Ich erhielt dabei in der That Angelikasäure, die also meine Vermuthung bestätigte. Jener braune, schmierige Körper war mithin als verharztes Laserpitin anzusehen. Freilich war dabei nicht ausgeschlossen, dass mit ihm auch ein anderer, durch Zersetzung des Laserpitins entstandener, ebenfalls harziger Körper vermischt sein konnte. Bestand derselbe vielleicht aus dem später zu beschreibenden Laserol, so musste auch Angelikasäure bei der Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure gebildet werden. Um dies zu entscheiden, stellte ich den dritten Versuch an.

2 gr. Laserpitin löste ich in einer grösseren Menge Alkohol auf, fügte 10 Cubikcentimeter einer concentrirten, wässrigen Salzsäure hinzu und erhitzte zwei Stunden lang in einem Kolben, den ich mit aufrecht stehendem Kühlrohre verbunden hatte, zum Kochen. Die Lösung färbte sich sehr bald gelb, dann roth und schliesslich dunkelbraun, und es trat ein eigenthümlicher Geruch auf. Nach der angegebenen Zeit verdünnte ich die Flüssigkeit stark mit Wasser, worauf sich braune Flocken ausschieden, welche durch Abfiltriren entfernt wurden. Das bleibende, schmutzig roth gefärbte Filtrat unterwarf ich der Destillation, wobei sich ein schwach gelb gefärbtes, milchig getrübtes Destillat von saurer Reaktion ergab. Dasselbe wurde mit Natronhydrat neutralisirt, auf dem Wasserbade auf ein kleines Volumen eingedampft, dann mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung hinterliess einige nadelförmige Krystalle von Geruch und Aussehen der Angelikasäure; doch lag der Schmelzpunkt derselben höher, nämlich bei 63°, während der jener Säure bei 45° liegt. Da die der Angelikasäure isomere und in ihrem Aeussern ausserordentlich ähnliche Methylkrotonsäure bei 63 — 64° schmilzt, so unterlag es keinem Zweifel, dass ich diesen Körper vor mir hatte. Der Rückstand, welcher beim Destilliren in der Re-

torte zurück blieb, war braun gefärbt und von harziger Beschaffenheit, vermuthlich bestand er aus dem wenig charakterisirten Laserol, welches bei Einwirkung von Kalihydrat neben Angelikasäure entsteht. Eine besondere Untersuchung desselben unterblieb.

Diese Versuche zeigen also, dass ein salzsaures Salz des Laserpitins nicht zu existiren scheint, oder wenn eins vorhanden ist (jene Haut, die sich auf der Oberfläche der mit Chlorwasserstoff gesättigten alkoholischen Lösung bildete), dass dieses keine krystallinischen Eigenschaften besitzt. Dagegen tritt beim Kochen einer weingeistigen Laserpitinlösung mit wässriger, concentrirter Chlorwasserstoffsäure eine Spaltung in Methylkrotonsäure und Laserol ein.

3) Einwirkung von Schwefelsäure auf Laserpitin.

Bei mehrstündigem Erhitzen von Laserpitin mit verdünnter Schwefelsäure im zugeschmolzenen Glasrohre auf 150° und 250° nahm Feldmann keine Einwirkung wahr; die Krystalle hatten sich nur zusammengeballt, und es trat beim Oeffnen des Rohres weder eine Entwicklung von Kohlensäure noch ein Geruch auf. Obgleich dieser Versuch erfolglos war, behandelte ich das Laserpitin doch noch einmal mit Schwefelsäure, da die durch Chlorwasserstoffsäure konstatirte Spaltung mich zu der Vermuthung berechtigte, dass auch Schwefelsäure das Laserpitin zu zerlegen im Stande sei. Einer der nachstehenden Versuche wird zeigen, dass sich in der That bestätigte, was ich erwartet hatte.

Zunächst übergoss ich 1 gr. Laserpitin mit 25 cc Wasser und 5 cc concentrirter Schwefelsäure und erhitzte das Gemisch auf dem Sandbade in einem mit aufrechtem Kühlrohre verbundenen Kolben. Allmählig nahm die Flüssigkeit eine schmutzige, röthliche Färbung an, und das Laserpitin schmolz und lagerte sich auf der Oberfläche der Schwefelsäure als gelbe, ölige Masse. Als nach dreistündigem Erhitzen heftiges Stossen eintrat, nahm ich den Kolben vom Sandbade herunter, hob die ölige Schicht ab, wusch sie mit Wasser und Weingeist und löste sie in Alkohol. Die Lösung ergab Krystalle,

die sich durch ihr Aussehen und ihren Schmelzpunkt als unverändertes Laserpitin erwiesen. Die schwefelsaure Flüssigkeit enthielt gleichfalls keinen fremden Körper, denn als ich die Schwefelsäure durch Barythydrat gefällt und den gebildeten schwefelsauren Baryt abfiltrirt hatte, blieb nach dem Eindampfen des Filtrats auf dem Wasserbade nur ein geringer Rückstand, in welchem kein organischer Körper vorhanden war; derselbe bestand aus etwas kohlensaurem Baryt.

Durch die Resultatlosigkeit dieses Versuches belehrt, gab ich die Hoffnung auf, durch verdünnte Schwefelsäure eine Zerlegung zu erreichen. Ich wandte deswegen im folgenden Versuche concentrirte Säure an.

1 gr. Laserpitin wurde mit so viel concentrirter Schwefelsäure versetzt, dass dasselbe sich vollkommen löste. Die Lösung war von tief kirschrother Farbe und erfolgte unter bedeutender Wärmeentwicklung. Gleichzeitig machte sich ein Geruch nach Angelikasäure bemerklich. Nach längerem Stehen in einem wohlbedeckten Becherglase war eine schwarze, kohlige Masse ausgeschieden, und die Flüssigkeit hatte eine schmutzige Färbung angenommen. Ich verdünnte alsdann mit Wasser, filtrirte und destillirte das Filtrat. Dasselbe war milchig getrübt und besass saure Reaktion. Ich neutralisirte es daher mit verdünnter Natronlauge, engte es auf dem Wasserbade ein, zersetzte es sodann mit verdünnter Schwefelsäure und schüttelte es mit Aether aus. Der Aether hatte bald einige grosse, wohlausgebildete Krystalltafeln ausgeschieden, welche bei 45° schmolzen und den eigenthümlichen Geruch und alle sonstigen Eigenschaften der Angelikasäure besassen. Dass dieser Körper wirklich die genannte Säure sei, war für mich unzweifelhaft, da er ganz in derselben Weise erschien, wie ich die Angelikasäure später bei der Einwirkung von Kalihydrat auf Laserpitin beobachtete, an welcher Stelle ich sie auch analysirt habe; es wurde deswegen hier eine Analyse unterlassen.

Jene kohlige Masse eignete sich nicht zu einer näheren Untersuchung, jedenfalls ist sie als ein durch tiefer greifende Einwirkung der Schwefelsäure zersetztes Laserol zu betrachten.

Aus dem vorstehenden Versuche geht demnach hervor, dass das Laserpitin auch durch concentrirte Schwefelsäure zerlegt wird und dass eins der Produkte Angelikasäure ist.

4) Einwirkung von Salpetersäure auf Laserpitin.

Da erwartet werden durfte, dass das Laserpitin ähnlich dem Peucedanin und Ostruthin durch anhaltendes Kochen mit Salpetersäure zersetzt werde, so wurden die folgenden Versuche, welche bisher noch von keinem anderen ausgeführt worden sind, angestellt, um zu ermitteln, welche Produkte bei der Einwirkung jener Säure entstehen.

Dass beim Eintragen von Laserpitin in rauchende Salpetersäure ein Nitroprodukt erhalten werden kann, ist bereits erwähnt worden. Verhütet man dabei nicht sorgfältig das Erhitzen der Flüssigkeit, so tritt äusserst heftige Reaktion ein. Unter Brausen entweichen grosse Mengen von Kohlensäureanhydrid und Stickoxydgasdämpfen und beim starken Verdünnen der Lösung mit Wasser scheiden sich nur noch wenige Flocken von nitrirtem Laserpitin aus. Ausser diesen Körpern konnte kein weiteres Zersetzungsprodukt ermittelt werden.

Etwas anders gestaltete sich das Resultat beim Kochen des Laserpitins mit verdünnter Salpetersäure.

5 gr. Laserpitin wurden in einem Kolben mit 1 Vol. Salpetersäure vom sp. G. 1, 38 und 3 Vol. Wasser mehrere Stunden lang zum gelinden Sieden erhitzt, wobei ich dafür Sorge trug, dass das Volumen stets dasselbe blieb. Das Laserpitin schmolz und sammelte sich als öliges Fluidum auf der Oberfläche der Flüssigkeit an; später fing die Masse an zu schäumen, indem Gase entwichen, und schliesslich löste sich das Laserpitin langsam und allmählig, doch vollkommen in der Salpetersäure auf; die erzielte Lösung war gelb gefärbt.

Die gebildeten Gase enthielten als Hauptbestandtheil Kohlensäureanhydrid und in geringeren Mengen Blausäure und nitrose Gase. Kohlensäureanhydrid wies ich dadurch nach, dass ich das Gasgemisch durch Kalkwasser leitete,

wobei eine reichliche Füllung von kohlensaurem Calcium erfolgte. Das Auftreten von Cyanwasserstoffsäure gab sich zunächst durch den ihr eigenthümlichen Geruch zu erkennen; zum genaueren Nachweise liess ich die entweichenden Dämpfe längere Zeit durch Wasser gehen, versetzte dieses alsdann mit Kalihydrat in kleinem Ueberschusse, fügte einige Tropfen schwefelsaures Eisenoxydul hinzu und kochte das Gemisch einmal auf. Beim Zusatze von Eisenchlorid und Chlorwasserstoffsäure fiel eine geringe Menge von Berliner Blau nieder, ein Zeichen, dass in der That Blausäure sich in dem Wasser gelöst hatte. Da ausser den Oxyden des Stickstoffs kein anderes Gas nachgewiesen werden konnte, so schritt ich zur Untersuchung der durch Einwirkung der Salpetersäure auf das Laserpitin erhaltenen Flüssigkeit.

Ich verdünnte die Lösung stark mit Wasser und bewirkte dadurch die Abscheidung einer geringen flockigen Materie, welche bei ungefähr 118 — 120° schmolz, aber wegen ihrer amorphen Beschaffenheit keiner eingehenderen Prüfung unterzogen wurde. Nachdem ich filtrirt hatte, unterwarf ich das Filtrat der Destillation, in der Hoffnung, eine mit den Wasserdämpfen flüchtige Säure oder einen ähnlichen Körper zu eliminiren. Dabei goss ich in die Retorte von Zeit zu Zeit Wasser nach, um möglichst wenig Salpetersäure mit in das Destillat zu bekommen. Es zeigte sich jedoch nicht der gewünschte Erfolg, denn nach dem Neutralisiren des Destillats mit Kalilauge und Eindampfen der Lösung blieb eine Krystallmasse zurück, welche sich aus nichts anderem als salpetersaurem Kali bestehend herausstellte. Der Destillationsrückstand wurde sodann mit Aether geschüttelt. Nach dem Abheben und Verdunsten hinterliess derselbe einige Krystallnadeln, welche bei 104° zum Theil schmolzen und sich bei etwa 185 — 189° vollkommen zersetzten. Die von diesem Körper gewonnene Menge genügte jedoch nicht, um damit eine Elementaranalyse ausführen zu können. Auch waren die Bemühungen, diese Substanz wieder zu erhalten, vollkommen erfolglos, obgleich ich bei den zu dem Behufe angestellten Versuchen das Verfahren betreffs Concentration

der Säure und Dauer der Einwirkung in mannigfachster Weise modificirte.

Es blieb nun noch übrig, die bereits mit Aether behandelte Flüssigkeit weiter zu untersuchen.

Ich dampfte dieselbe auf dem Wasserbade auf ein kleines Volumen ein und stellte sie dann im luftverdünnten Raume über Aetzkalk. Nach längerem Stehen hatten sich tafelartige, farblose, durchsichtige Krystalle ausgeschieden, welche in einer gelben, dickflüssigen, harzigen Masse eingebettet lagen. Beim Versetzen mit Wasser schied sich die letztere in Flocken ab, während die Krystalle sich lösten. Ich filtrirte und erhielt aus dem Filtrate den krystallisirten Körper von Neuem, aber in reinerem Zustande. Durch Pressen zwischen Filtrirpapier und Umkrystallisiren aus Wasser wurde er vollends gereinigt. Die Krystalle schmolzen bei 100°, ihre Lösung reagirte sauer und gab nach dem Neutralisiren mit Ammoniak beim Versetzen mit einigen Tropfen Essigsäure und Chlorcalcium einen weissen Niederschlag. Dieses Verhalten kennzeichnet deutlich die Oxalsäure. Um dieselbe noch näher zu charakterisiren, stellte ich das Calciumsalz dar, indem ich zur Lösung der Krystalle etwas Essigsäure und Chlorcalciumlösung in genügender Menge hinzufügte. Der entstandene Niederschlag wurde auf einem Filter gesammelt, mit Wasser ausgewaschen, bis das Waschwasser mit Höllensteinlösung und Salpetersäure keine Fällung mehr gab, und dann bei 100° getrocknet; dabei musste er die Zusammensetzung $(COO)^2Ca + H^2O$ annehmen, falls er aus oxalsaurem Calcium bestehen sollte. Ich führte damit eine Kalkbestimmung aus. Die dabei gefundenen Zahlen sind folgende:

0,621 g lieferten beim Glühen über der Gasflamme und über dem Gebläse

0,220 g Ca O, entsprechend 0,157 g Ca = 26,16 % Ca.

Gefunden:	Berechnet für:
—	$(COO)^2Ca + H^2O$
Ca 26,16 %	26,02

Hiermit ist die Identität der Oxalsäure überzeugend nachgewiesen.

Die von der Oxalsäure abfiltrirten flockigen Massen zeigten sich unlöslich in Wasser, löslich aber in Alkohol, Aether und ähnlichen Lösungsmitteln, krystallisirten jedoch aus keinem derselben und wurden daher nicht untersucht.

Einige Versuche, die ferner angestellt wurden, um etwa noch andere Zersetzungsprodukte zu ermitteln, waren zwar resultatlos, ich glaube sie aber dennoch kurz anführen zu dürfen, da sie zeigen, dass ich mich nach den verschiedensten Richtungen hin bemühte, die Zerlegung des Laserpitins durch Salpetersäure möglichst vollständig zu studiren.

Es wurden zunächst 5 gr. Laserpitin mit Salpetersäure vom sp. G. 1,2 längere Zeit gekocht. Die erzielte Flüssigkeit versetzte ich mit Kalkwasser bis zur Neutralisation, filtrirte das gebildete oxalsaure Calcium ab und dampfte das Filtrat bei gelinder Temperatur auf ein kleines Volumen ein. Durch Schütteln desselben mit Aether hoffte ich die oben erwähnten Nadeln wieder zu erhalten; der Aether hinterliess aber nach dem Verdunsten blos eine geringe Menge von schlecht charakterisirtem Harze, aus dem ich nichts Krystallinisches zu ziehen vermochte. Hiernach ist es wahrscheinlich, dass jene Nadeln vielleicht nur aus etwas unreiner Oxalsäure bestanden, welche durch die in den Aether in kleiner Menge eingehende Salpetersäure mit in Lösung gebracht wurde.

Bei einem anderen Versuche schaffte ich aus der durch Einwirkung der Salpetersäure auf Laserpitin erzielten Lösung in gleicher Weise die Oxalsäure hinweg, fügte jedoch ausserdem noch einen Ueberschuss von Kalkwasser hinzu und überliess die vom oxalsauren Kalk abfiltrirte Flüssigkeit der freiwilligen Verdunstung über Schwefelsäure. Ich glaubte auch dieses versuchen zu müssen, da es ja möglich war, dass die Flüssigkeit noch eine in Aether unlösliche Säure enthielt, von der ich ein Kalksalz zu gewinnen hoffte. Aber auch hierbei war der Erfolg kein besserer; ausser salpetersaurem Calcium liess sich in dem beim Verdunsten Zurückgebliebenen nur eine braune, harzige, zähe Masse entdecken. Ich schloss in Folge dessen hiermit diese Versuche ab.

Aus Obigem ergiebt sich mithin, dass die Einwirkung der Salpetersäure auf Laserpitin wenig charakteristisch ist, indem nur Kohlensäureanhydrid und Oxalsäure gebildet werden. Peucedanin und Ostruthin geben dieselben Produkte; zu denselben tritt aber noch die Styphninsäure hinzu, welch' letztere beim Laserpitin jedoch nicht wahrgenommen werden konnte.

5) Einwirkung von Kalihydrat auf Laserpitin.

Die Zersetzung, welche das Laserpitin durch Einwirkung von Kalihydrat erleidet, ist zwar schon von Feldmann mitgetheilt worden, ich habe aber trotzdem noch einmal dahingehende Versuche angestellt, da die ersten Angaben der Bestätigung bedurften, und da ich glaubte, dass vielleicht auch hier, ähnlich wie bei der Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure, Methylkrotonsäure statt Angelikasäure gebildet werden könne.

Zu 1 g Laserpitin fügte ich die fünf- bis sechsfache Menge von festem Kalihydrat, befeuchtete das Gemisch mit einigen Tropfen Wasser und erhitzte es im Silbertiegel zum Schmelzen. Schon bei gelinder Temperatur überzogen sich die Krystalle mit einer gelbrothen Schicht, und es entwickelte sich ein eigenthümlicher, von Feldmann als minzartig gekennzeichneter Geruch. Es wurde das Schmelzen so lange fortgesetzt, bis die rothbraun gewordene Masse eben zu schäumen anfing. Nach dem Erkalten resultirte im Tiegel ein homogener, brauner Körper, der sich in wenig heissem Wasser vollkommen löste. Die Lösung wurde mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt, wobei sich neben braunen Flocken schwefelsaures Kalium abschied und ein deutlicher Geruch nach Angelikasäure auftrat. Ich filtrirte die braune, flockige Materie ab und unterwarf das schwach gelbgefärbte Filtrat mit einem Ueberschusse von Schwefelsäure der Destillation. Die Flüssigkeit im Destillirkolben färbte sich in dem Maasse, wie ihr Volumen abnahm, dunkler und schied schliesslich gelbe, ölige Tropfen ab, von denen ein Theil mit in das Destillat gerissen wurde. Dieses war milchig getrübt, von saurer Reaktion und roch nach Angelikasäure; ich versetzte

es mit verdünnter Natronlauge bis zur schwach alkalischen Reaktion und dampfte es sodann auf dem Wasserbade auf ein kleines Volumen ein. Dieses wurde mit Schwefelsäure zersetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung hinterliess neben einer geringen Menge von braunem Harze nadelförmige Krystalle, die nach ihrem Aeussern und charakteristischen Geruche zunächst für Angelikasäure gehalten wurden, durch ihren Schmelzpunkt, welcher bei 63° gefunden wurde, aber zeigten, dass sie aus der jener Säure isomeren Methylkrotonsäure bestanden. Der ausserdem bei der Einwirkung von Kaliumhydroxyd entstandene flockige Körper bestand aus dem weiter unten näher beschriebenen Laserol.

Die bei diesem Versuche aufgetretene Methylkrotonsäure bewog mich, auch das Laserpitin mit einer alkoholischen Lösung von Kaliumhydroxyd, ähnlich wie es Feldmann ausgeführt hatte, zu kochen, um zu sehen, ob sie auch auf diese Weise gebildet werde.

Eine Lösung von 4 g Laserpitin in viel Alkohol versetzte ich mit einer Lösung von 12 g Kalihydrat in wenig Wasser; es erfolgte eine milchige Trübung, die aber beim Erhitzen wieder verschwand. Bei fortgesetztem Erhitzen in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben färbte sich die schon in der Kälte gelb gewordene Lösung dunkler, zunächst roth, zuletzt dunkelbraun, und der auch beim Schmelzen im Silbertiegel wahrgenommene Geruch machte sich wieder bemerklich. Nach halbstündigem Kochen destillirte ich den Alkohol so weit als möglich auf dem Wasserbade ab, zersetzte den braunen, dickflüssigen Destillationsrückstand mit verdünnter Schwefelsäure und entfernte das dabei in braunen, öligen Tropfen sich abscheidende Laserol durch Filtration. Das Filtrat wurde wie vorher mit Schwefelsäure im Ueberschusse destillirt, das sauer reagirende Destillat nach Neutralisation mit Natronhydrat eingeengt, die bleibende Flüssigkeit wieder mit Schwefelsäure bis zur sauren Reaktion versetzt und mit Aether behandelt. Dieser ergab nach dem Abheben und Verdunsten reichliche Mengen von Krystall-

tafeln, welche die Eigenschaften und den Geruch der Angelikasäure besassen und deren Schmelzpunkt bei 45° lag. Konnte zwar hierdurch schon die Identität der Angelikasäure als genügend festgestellt erachtet werden, so führte ich doch an dieser Stelle eine Elementaranalyse aus, zumal ich mich schon mehrere Male im Laufe dieser Arbeit begnügt habe, ihre Anwesenheit allein nach ihren Eigenschaften zu beurtheilen. Die Krystalle wurden, um sie zu reinigen, noch einmal in Aether gelöst, nachdem sie sich daraus wieder abgeschieden, zwischen Filtrirpapier gepresst und kurze Zeit über Schwefelsäure getrocknet. Die von diesem Materiale bei der Analyse erzielten Zahlen stimmen gut mit den für die Formel der Angelikasäure geforderten überein.

0,190 g, mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrome verbrannt, lieferten

0,141 g H^2O, entspr. 8,26 % H,
0,4185 g CO^2, entspr. 60,06 % C;

Gefunden:		Berechnet für: $C^5H^8O^2$
H	8,26	8,00
C	60,06	60,00

Hiermit und unter Berücksichtigung des Schmelzpunktes wäre der Beweis für das Auftreten der Angelikasäure vollständig geliefert.

Kalihydrat hatte in dem einen Falle also Methylkrotonsäure, in dem andern Angelikasäure aus dem Laserpitin abgespalten; nach den eben beschriebenen Versuchen scheint die Bildung der einen oder der anderen Säure von der bei der Einwirkung herrschenden Temperatur abhängig zu sein, da die erstere bei dem Schmelzversuche, die andere beim Kochen mit alkoholischer Kalihydratlösung entstanden war.

Da das Peucedanin, Atamanthin und Ostruthin bei Behandlung mit Kalihydrat auch Resorcin geben, so bestrebte ich mich in einem dritten Versuche zu ergründen, ob jener Körper auch bei längerer Einwirkung von Kaliumhydroxyd auf Laserpitin entstehe. Zu dem Zwecke schmolz ich feste Kalistücken in einem Silbertiegel und trug in die Schmelze

allmählig gepulvertes Laserpitin ein; unter heftigem Schäumen entwickelten sich stark riechende Dämpfe, und die Masse nahm unter Abscheidung von kohliger Materie eine schwarze Farbe an. Nach längerem Erhitzen, bei welchem die Masse zu wiederholten Malen mit einem Silberspatel umgerührt wurde, liess ich endlich erkalten, löste den Rückstand und filtrirte die abgeschiedenen schwarzen Flocken ab. Bei der Destillation des Filtrats mit überschüssiger Schwefelsäure konnte ich im Destillat keine Angelikasäure mehr nachweisen. Da etwaig gebildetes Resorcin nicht mit überdestillirt sein konnte, so wurde der Destillationsrückstand behufs Gewinnung dieses Körpers mit Aether geschüttelt. Die ätherische Lösung ergab zwar einige Krystalle, doch vermochte ich nicht, sie näher zu charakterisiren. Die an ihnen erprobte Weselsky'sche Reaktion auf Resorcin fiel verneinend aus.

Diese Versuche bestätigen mithin die von Feldmann gemachte Angabe, dass durch Einwirkung von Kalihydrat auf Laserpitin eine Spaltung in Angelikasäure und Laserol erfolge, sie zeigen aber ausserdem, dass auch unter Umständen statt jener Säure Methylkrotonsäure gebildet werden kann. Resorcin tritt jedoch nicht auf; es weicht hierin das Laserpitin von dem Peucedanin, Athamanthin und Ostruthin ab. Während diese Körper also als aromatische erscheinen, so zeigt das Laserpitin auch durch dieses sein Verhalten gegen Kalihydrat, dass es wahrscheinlich keinen geschlossenen Kohlenstoffkern enthält.

6) Einwirkung von Barythydrat auf Laserpitin.

Liess sich zwar erwarten, dass das Laserpitin durch Barythydrat in demselben Sinne wie durch Kalihydrat gespalten werde, so bedurfte dies doch noch des experimentellen Nachweises. Da ein solcher noch nicht gegeben wurde, so liess ich Barythydrat auf Laserpitin einwirken, zumal ich dabei das Laserol in einer bessern Gestalt als bisher zu gewinnen hoffte.

Als ich Laserpitin mit der zehnfachen Menge Barythydrat in wässriger Lösung 20 Stunden lang erhitzte, bekam ich eine hellrothe Flüssigkeit; es erfolgte aber keine vollständige Lösung des Laserpitins, sondern es verwandelte sich dieses nur in eine rothbraune, poröse Masse, welche sich an den Wandungen des Kolbens ansetzte. Nach der angegebenen Zeit neutralisirte ich die erhaltene Flüssigkeit mit Schwefelsäure und filtrirte das gebildete schwefelsaure Baryum ab. Das Filtrat wurde mit Kalihydrat schwach alkalisch gemacht, auf ein geringes Volumen eingedampft, sodann mit Schwefelsäure übersättigt und mit Aether geschüttelt. Die nach dem Verdunsten des Aethers abgeschiedenen Krystalltafeln schmolzen bei 45° und besassen auch die sonstigen Eigenschaften der Angelikasäure. Die Ausbeute an diesem Körper schien hier günstiger zu sein als bei der Einwirkung von Kalihydrat auf Laserpitin, jedenfalls deswegen, weil die Gefahr einer Zersetzung der Angelikasäure in Propionsäure und Essigsäure durch Barythydrat eine geringere ist. Ob aber die Spaltung des Laserpitins eine vollkommene gewesen, vermochte ich nicht zu entscheiden; das gebildete Laserol löste sich schwerer als das durch Kalihydrat erzeugte.

Lässt man die Einwirkung in alkoholischer Lösung vor sich gehen, so treten dieselben Erscheinungen auf, welche man bei Behandlung des Laserpitins mit Kaliumhydroxyd beobachtet; auch hierbei erhält man das Laserol nur als braunen, öligen Körper.

Aus dem Gesagten ist ersichtlich, dass auch Barythydrat das Laserpitin in Laserol und Angelikasäure spaltet.

Laserol.

Der bei der Zerlegung des Laserpitins neben Angelikasäure resp. Methylkrotonsäure auftretende Körper wurde von Feldmann mit dem Namen Laserol belegt und als eine braune, harzige Masse beschrieben, welche nach längerer Zeit aus dem amorphen grösstentheils in den krystallinischen Zustand übergehe. Die Zusammensetzung ermittelte der

genannte Forscher durch eine Analyse, aus welcher er die Formel $C^{25}H^{22}O^8$ ($C = 6$, $O = 8$) berechnete. Ich hegte die Erwartung, dass es mir gelingen werde, die vorliegenden wenigen Angaben über diesen Körper durch neue Untersuchungen zu bereichern und damit auch eine genauere Kenntniss des Laserpitins zu erschliessen: doch entsprach ihr der Erfolg in keiner Weise, da ich das Laserol nicht im krystallisirten Zustande zu erhalten vermochte.

Trotzdem ich die Einwirkung von Kalihydrat und Barythydrat auf Laserpitin betreffs der Mengenverhältnisse und der Dauer des Erhitzens in mannigfachster Weise modificirte, erhielt ich das Laserol doch immer nur als braune Harzmasse, die in ihrer Consistenz Verschiedenheiten zeigte, je nachdem die Darstellung bei hoher oder niederer Temperatur, kurzer oder langer Dauer der Einwirkung der zu ihrer Bildung angewandten Körper stattgefunden hatte. Zuweilen wurde das Harz nach kurzer Zeit schon fest, aus einer andern Darstellung aber erschien dasselbe als syrupartige Masse, die beständig im dickflüssigen Zustande verharrte. Krystallinisch konnte ich es nie bekommen. Nur einmal traten in dem durch Einwirkung von Barythydrat erzeugten syrupösen Körper und zwar in einer essigsauren Lösung desselben Krystalle auf, die mir jedoch bei dem Bestreben, sie von der harzigen Mutterlauge zu befreien, verloren gingen, so dass ich nicht zu entscheiden vermochte, ob ich in der That krystallisirtes Laserol vor mir gehabt hatte. Laserol ist unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, etwas löslich in Alkalien, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Eisessig; die Löslichkeitsverhältnisse waren ebenfalls nicht immer konstant, zuweilen löste es sich schwer, meist aber leicht in Alkohol auf; gewöhnlich war das durch Kalihydrat gewonnene leichter löslich als das, welches durch Barythydrat gewonnen war. Die alkoholische Lösung ist von intensiv bitterem Geschmack. Von rauchender Salpetersäure wird es schwerer angegriffen als das Laserpitin, man muss schon erhitzen, wenn eine Einwirkung stattfinden soll; unter den dabei entstehenden Produkten finden sich gleich-

falls Kohlensäureanhydrid und Oxalsäure. Verdünnte Salzsäure und Schwefelsäure wirken nicht darauf ein; concentrirte Schwefelsäure löst es mit rother Farbe, jedoch entfärbt sich die Lösung bald unter Abscheidung kohliger Massen.

Da ich auf keine Weise das Laserol krystallisirt erhalten konnte, beschloss ich, es so wie es war zu analysiren und suchte es daher möglichst zu reinigen. Ich kochte die alkoholische Lösung zu dem Zwecke mehrere Male mit Thierkohle und goss sie dann in viel Wasser, woraus sich das Laserol in braunen öligen Tropfen abschied. Dieselben wurden gesammelt und über Schwefelsäure getrocknet, bis keine Gewichtsabnahme mehr stattfand. Zwei von dem so vorbereiteten Körper ausgeführte Elementaranalysen gaben folgende Zahlen:

1) 0,3738 g lieferten, mit Kupferoxyd im Sauerstoffsäure verbrannt,
0,2975 g H^2O, entspr. 8,85 % H,
0,939 g CO^2, entspr. 68,51 % C.

2) 0,2265 g ergaben
0,182 g H^2O, entspr. 8,92 % H,
0,5687 g C^2O, entspr. 68,48 % C.

Aehnlich wie ich bei dem Laserpitin höhere Zahlen im Kohlenstoffgehalt fand, so war es auch hier bei dem Laserol, da Feldmanns Analyse nur 65,85 % C aufweist. Die Formel muss demnach auch anders lauten, und zwar würde den gefundenen Daten am besten diese:

$C^{20} H^{30} O^5$

entsprechen, wie aus der folgenden Zusammenstellung hervorgeht.

	Gefunden:		Berechnet für:
	I	II	$C^{20} H^{30} O^5$
C	68,51	68,48	68,57
H	8,85	8,92	8,57

Mit Hülfe dieser Formel lässt sich auch der bei der Spaltung des Laserpitins in Laserol und Angelikasäure stattfindende Vorgang leicht veranschaulichen, wenn man annimmt, dass auf zwei Moleküle Laserpitin ein Molekül Wasser mit

in Aktion tritt. Der Process wird alsdann durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$2\,C^{15}H^{22}O^4 + H^2O = C^{20}H^{30}O^5 + 2\,C^5H^8O^2.$$

Schliesslich will ich hier noch anführen, dass ich mehrere Versuche anstellte, um indirekt einiges Licht über das Laserol zu verbreiten, da auch die eben angeführten Analysen nur von untergeordnetem Werthe sind. Ich versetzte zunächst eine Lösung von Laserol in Chloroform mit Brom, konnte indessen weder in der Kälte noch beim anhaltenden Kochen eine Entfärbung oder eine Entwicklung von Bromwasserstoff wahrnehmen. Sodann behandelte ich es mit Acetylchlorid und mit wasserfreiem essigsauren Natron und Essigsäureanhydrid, erhielt aber auch dadurch nur braune, harzige Produkte, welche ich aus keinem Lösungsmittel krystallisirt zu erhalten vermochte. Da also auch dies zu keinem günstigen Resultate geführt hatte, so brach ich hiermit die Untersuchungen über das Laserol ab. Es muss demnach spätern Forschungen vorbehalten bleiben, noch eingehendere Kenntniss über diesen Körper zu gewinnen.

Die vorstehenden Untersuchungen haben also ergeben, dass dem Laserpitin, welches man aus den Wurzeln von Laserpitium latifolium L. am besten durch Ausziehen mit Petroleumäther erhält, die Formel $C^{15}H^{22}O^4$ oder auch das doppelte davon zukommt. Seine Fähigkeit, Salze zu bilden, ist eine geringe; nur die Darstellung eines unbeständigen essigsauren Salzes gelang. Dagegen lassen sich Brom, die Nitro- und die Acetylgruppe leicht in dasselbe einführen. Die Art und Weise, wie Brom darauf einwirkt, weist darauf hin, dass das Laserpitin in seinem Kohlenstoffkern doppelte Bindungen enthält. Durch Chlorwasserstoffsäure, Schwefelsäure, Kalihydrat und Barythydrat wird es in gleicher Weise in Laserol und Angelikasäure resp. Methylkrotonsäure gespalten. Die Produkte, welche es bei der Einwirkung von Salpetersäure und bei der trocknen Destillation mit Zinkstaub erleidet, sind wenig bemerkenswerth, da sie in Kohlensäure-

anhydrid, Oxalsäure und bez. auch in Aceton bestehen. Als Spaltungsprodukt konnte kein aromatischer Körper beobachtet werden, es scheint also das Laserpitin eine offene Kohlenstoffkette zu besitzen.

Am Schlusse sei es mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. E. Schmidt, meinen innigsten Dank für die Unterstützung auszusprechen, die er mir während meiner Untersuchungen in Rath und That hat angedeihen lassen.

VITA.

Natus sum Ricardus Carolus Kuelz a. d. XVI. Cal. Martias anni h. s. LX. in vico Saxoborussico Moest patre Ricardo et matre Hermina e gente Schuetze, quos morte mihi ereptos valde lugeo. Fidei addictus sum evangelicae. Litterarum primordiis imbutus scholam, quae dicitur realis, Zerbstensem per quinque annos frequentavi, deinde per quatuor annos Aschariae in schola ejusdem generis studiis incubui. Testimonium maturitatis adeptus Halis studiis rerum naturae operam navavi. Docuerunt me viri clarissimi: Cantor, a Fritsch, Giebel, Haym, Heintz, Herbst, Kirchhoff, Knoblauch, Kraus, Luedecke, Schmidt, Rathke, Taschenberg. Quibus praeceptoribus doctissimis meritas habeo gratias semperque memoriam eorum pio et grato animo colam.